

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 5 月 1 5 日
Date of Application:

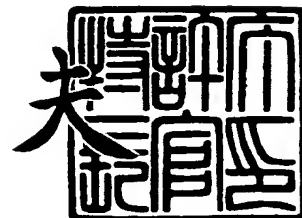
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 3 7 3 2 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 3 7 3 2 6]

出 願 人 三 菱 瓦 斯 化 学 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 7 8 9 2

【書類名】 特許願
【整理番号】 P2003-203
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08G 64/06

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社
総合研究所内

【氏名】 藤森 崇泰

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社
総合研究所内

【氏名】 松村 真

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社
総合研究所内

【氏名】 金崎 真吾

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100117891

【弁理士】

【氏名又は名称】 永井 隆

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

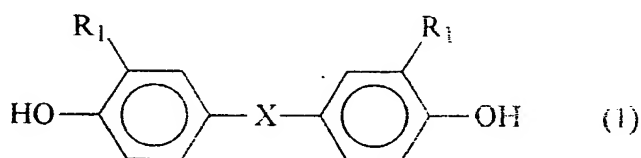
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂

【特許請求の範囲】

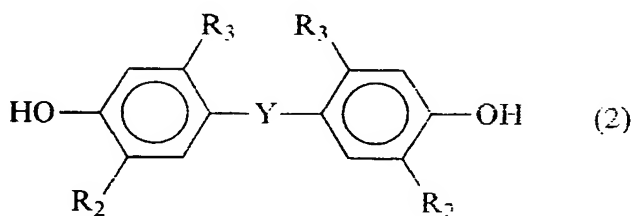
【請求項 1】 一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物および一般式 (2) で表されるジヒドロキシ化合物と、構造式 (3)、(4) および (5) で表されるジヒドロキシ化合物から選ばれる少なくとも 1 種からなる化合物 (6) とを、炭酸ジエステルもしくはホスゲンによりカーボネート結合させてなり、ポリスチレン換算重量平均分子量 (Mw) が 20,000 ~ 200,000 であるポリカーボネート樹脂。

【化 1】



(式中、 R_1 は、水素原子または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基または炭素数 6 ~ 10 のアリールオキシ基である。また、X は、単結合、酸素原子、硫黄原子、スルホン基、炭素数 2 ~ 10 のアルキリデン基、炭素数 5 ~ 12 のシクロアルキリデン基、炭素数 7 ~ 15 のアリールアルキリデン基、フルオレニリデン基または $\alpha, \alpha, \alpha, ' \alpha'$ -テトラメチルキシリデン基である。)

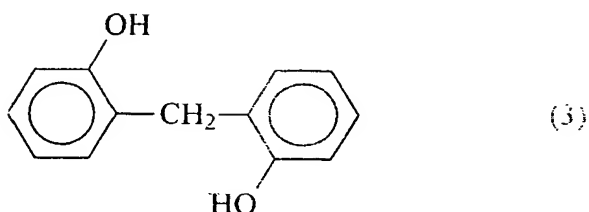
【化 2】



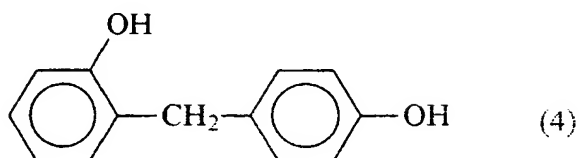
(式中、 R_2 は炭素数 3 ~ 10 のアルキル基または炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基である。 R_3 はメチル基またはエチル基である。また、Y は、単結合、酸素原子、硫黄原子、スルホン基、炭素数 1 ~ 8 のアルキリデン基、炭素数 5 ~ 12 のシクロアルキリデン基、炭素数 7 ~ 15 のアリールアルキリデン基、フルオ

レニリデン基または $\alpha, \alpha, \alpha, ' \alpha'$ -テトラメチルキシリデン基である。)

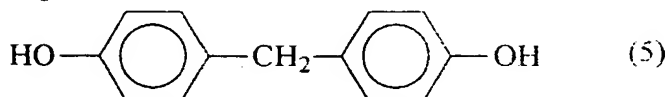
【化3】



【化4】



【化5】



【請求項2】 化合物(6)中の異性体(5)の比率が0.7以下である請求項1記載のポリカーボネート樹脂。

【請求項3】 一般式(1)において、 R_1 が水素原子、 X がイソプロピリデン基である請求項1記載のポリカーボネート樹脂。

【請求項4】 一般式(2)において、 R_2 がtert-ブチル基、 R_3 がメチル基である請求項1記載のポリカーボネート樹脂。

【請求項5】 一般式(2)において、 Y がブチリデン基である請求項1記載のポリカーボネート樹脂。

【請求項6】 ガラス転移温度(T_g)が105～180℃であり、曲げ弾性率が2400MPaより大きいことを特徴とする請求項1記載のポリカーボネート樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性および機械特性に優れた新規な透明ポリカーボネート樹脂に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

現在、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称:ビスフェノールA)からなるポリカーボネート樹脂が、その透明性の高さ、機械特性バランスの良さ、耐熱性の高さから幅広い分野で使用されている。具体的には、光学ディスク、プリズム、光学レンズ、光学フィルムといった光学材料から、ガラス代替となるコップ、窓枠はめ込み用透明板、アーケードの透明屋根板といった透明構造材料までとその用途は多岐に渡る。

【0003】

しかしながら、ビスフェノールAからなるポリカーボネート樹脂は、曲げ弾性率が2300MPaであるため、それ以上の剛性の求められる分野では使用できないという難点がある。そのため、剛性を上昇させるために、ガラス繊維、炭素繊維、窒化硼素といった無機フィラーを混ぜることが幅広く実施されている。しかしながら、このような無機フィラーの混練は透明性を著しく低下させるため、透明性を要求される分野では無機フィラーを使用することはできないという問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来技術における上記課題を解決しようとするものであり、高い剛性と優れた機械物性バランスを有する新規なポリカーボネート樹脂を提供することにある。

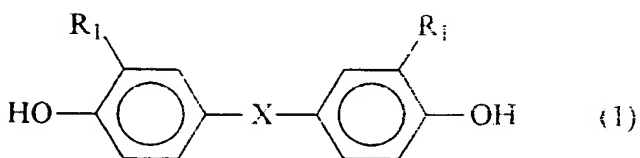
【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討を重ねた結果、一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物および一般式(2)で表されるジヒドロキシ化合物と、構造式(3)、(4)および(5)で表されるジヒドロキシ化合物から選ばれる少なくとも1種からなる化合物(6)とを、炭酸ジエステルもしくはホス

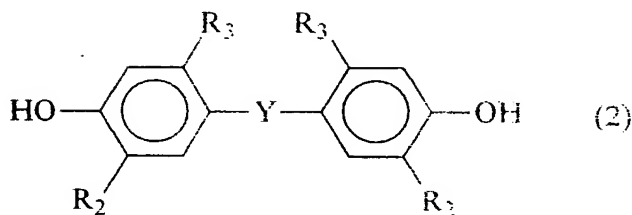
ゲンによりカーボネート結合させてなり、ポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) が 20,000 ~ 200,000 であるポリカーボネート樹脂により上記課題を解決出来ることを見出し本発明に到達した。

【化 6】



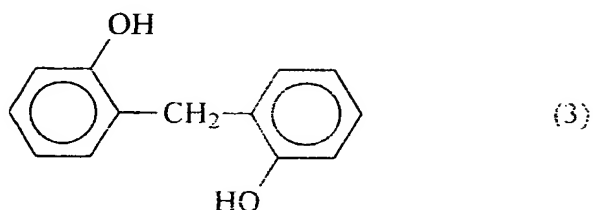
(式中、 R_1 は、水素原子または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基または炭素数 6 ~ 10 のアリールオキシ基である。また、X は、単結合、酸素原子、硫黄原子、スルホン基、炭素数 2 ~ 10 のアルキリデン基、炭素数 5 ~ 12 のシクロアルキリデン基または炭素数 7 ~ 15 のアリールアルキリデン基である。)

【化 7】

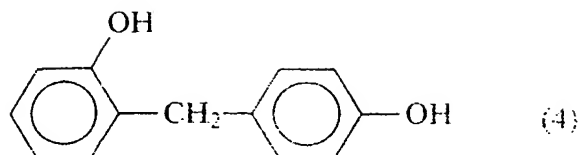


(式中、 R_2 は炭素数 3 ~ 10 のアルキル基または炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基である。 R_3 はメチル基またはエチル基である。また、Y は、単結合、酸素原子、硫黄原子、スルホン基、炭素数 1 ~ 8 のアルキリデン基、炭素数 5 ~ 12 のシクロアルキリデン基、炭素数 7 ~ 15 のアリールアルキリデン基または α, α, α' -テトラメチルキシリデン基である。)

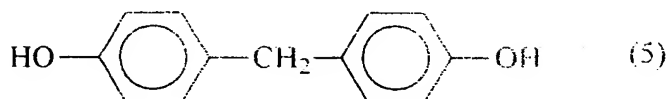
【化 8】



【化 9】



【化 10】



【0006】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられるポリカーボネート樹脂は、上記一般式（１）で表されるジヒドロキシ化合物および一般式（２）で表されるジヒドロキシ化合物と、構造式（３）、（４）および（５）で表されるジヒドロキシ化合物から選ばれる少なくとも１種からなる化合物（６）とを、炭酸ジエステルもしくはホスゲンによりカーボネート結合させて得られる樹脂である。

【0007】

一般式（１）で示される化合物は、具体的には、２，２ービス（４ーヒドロキシフェニル）プロパン（通称：ビスフェノールＡ）、２，２ービス（４ーヒドロキシー３ーメチルフェニル）プロパン、２，２ービス（４ーヒドロキシー３ーエチルフェニル）プロパン、２，２ービス（４ーヒドロキシー３ーイソプロピルフェニル）プロパン、２，２ービス（４ーヒドロキシー３ー（１ーメチルプロピル）フェニル）プロパン、２，２ービス（４ーヒドロキシー３ーtertーブチルフェニル）プロパン、２，２ービス（４ーヒドロキシー３ーシクロヘキシルフェニル）プロパン、２，２ービス（４ーヒドロキシー３ーフェニルフェニル）プロパン、２，２ービス（４ーヒドロキシフェニル）ブタン、２，２ービス（４ーヒドロキシフェニル）ー３ーメチルブタン、１，１ービス（４ーヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、１，１ービス（４ーヒドロキシー３ーメチルフェニル）シクロヘキサン、１，１ービス（４ーヒドロキシー３ーエチルフェニル）シクロヘ

キサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-(1-メチルエチル)フェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-(1-メチルプロピル)フェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)シクロヘキサン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、4, 4'-((1, 3-フェニレン-ビス(1-メチルエチリデン))ビスフェノール、4, 4'-((1, 4-フェニレン-ビス(1-メチルエチリデン))ビスフェノール、4, 4'-((1, 3-フェニレン-ビス(1-メチルエチリデン))ビス(2-メチルフェノール)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、4, 4'-チオジフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)-1-フェニルエタン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル等が例示される。これらの中でも、ビスフェノールAが好適に使用される。

【0008】

一般式(2)で示される化合物は、具体的には、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-5-tert-ブチル-2-メチルフェニル)ブタン(通称: 4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール))、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-5-イソプロピル-2-メチルフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシル-2-メチルフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-5-tert-ブチル-2-メチルフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-5-tert-ブチル-2-メチルフェニル)-1-フェニルメタン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-((1, 3-フェニレン-ビス(1-メチルエチリデン))ビス(2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール)、4, 4'-((1, 4-フェニレン-ビス(1-メチルエチリデン))ビス(2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール))等が例示される。これらの中でも

、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)が好適に使用される。

【0009】

構造式(3)で示される化合物は、2, 2'-メチレンジフェノール(通称: 2, 2'-ビスフェノールF)、構造式(4)で示される化合物は、2, 4'-メチレンジフェノール(通称: 2, 4'-ビスフェノールF)、構造式(5)で示される化合物は4, 4'-メチレンジフェノール(通称: 4, 4'-ビスフェノールF)である。

【0010】

本発明に関わるポリカーボネート樹脂は、ランダム、ブロックあるいは交互共重合構造を含むものであり、優れた機械特性バランス、耐熱性、流動性、転写性および成形特性を示す。本発明に関わるポリカーボネート樹脂は、上記の特性を損なわない範囲で少量の他種のビスフェノールを含んでいても構わない。具体的には、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノール等が例示される。

【0011】

本発明におけるポリカーボネート樹脂の好ましいガラス転移温度は105℃～180℃である。より好ましくは、115℃～170℃である。ガラス転移温度が105℃より低いと耐熱性が悪くなり、使用環境が限定されるため好ましくない。また、ガラス転移温度が180℃より高いと、流動性が悪くなるため成形条件が厳しくなり、分解に伴うシルバーの発生が起こるため好ましくなく、さらには、流動性を確保するために低分子量に抑えると脆くなるため好ましくない。

【0012】

本発明に用いられるポリカーボネート樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は20,000～200,000であり、より好ましくは30,000～120,000、更に好ましくは35,000～80,000である。Mwが20,000より低いと成形体が脆くなり、Mwが200,000より大きいと熔融状態での流動性が悪くなり成形条件が厳しくなるため好ましくない。

【0013】

本発明に用いられるポリカーボネート樹脂からなる成形体の曲げ弾性率は2400MPaより大きく、曲げ強度は85MPaより大きいことが好ましい。より好ましくは曲げ弾性率2500～4000MPa、曲げ強度92～150MPaである。曲げ弾性率が2400MPa以下であると、成形体がたわみやすくなり好ましくない。また、曲げ強度が85MPa以下であると成形体が割れやすくなるため好ましくない。

【0014】

本発明においては、一般式(1)で表される化合物、一般式(2)で表される化合物に加えて化合物(6)が使用される。化合物(6)は、構造式(3)、(4)及び(5)で表されるジヒドロキシ化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物からなる。しかしながら、曲げ弾性率の向上という観点からすると、(3)または(4)が含有されることが好ましい。従って化合物(6)は、具体的には、(3)、(4)、(3)+(4)、(3)+(5)、(4)+(5)または(3)+(4)+(5)の組み合わせが好適に使用される。中でも、(3)+(4)あるいは(3)+(4)+(5)の組み合わせが特に好ましい。異性体の比率に特に制限は無いが、(5)/(6)が0.7以下であることが好ましい。

【0015】

以下に本発明に関わるポリカーボネート樹脂の製造方法について述べる。製造方法の一つとして、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルを塩基性触媒の存在下反応させる公知の熔融重縮合法が用いられる。

【0016】

炭酸ジエステルとしては、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート等が挙げられる。これらの中でも特にジフェニルカーボネートが好ましい。炭酸ジエステルは、ジヒドロキシ化合物の合計1モルに対して0.97～1.20モルの比率で用いられることが好ましく、更に好ましくは0.99～1.10モルの比率である。

【0017】

塩基性化合物触媒としては、特にアルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物、含窒素化合物等があげられる。

【0018】

このような化合物としては、アルカリ金属およびアルカリ土類金属化合物等の有機酸塩、無機塩、酸化物、水酸化物、水素化物あるいはアルコキシド、4級アンモニウムヒドロキシドおよびそれらの塩、アミン類等が好ましく用いられ、これらの化合物は単独もしくは組み合わせて用いることができる。

【0019】

アルカリ金属化合物としては、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸セシウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸セシウム、安息香酸リチウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウム、リン酸水素2リチウム、フェニルリン酸2ナトリウム、ビスフェノールAの2ナトリウム塩、2カリウム塩、2セシウム塩、2リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、リチウム塩等が用いられる。

【0020】

アルカリ土類金属化合物としては、具体的には、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸水素バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、安息香酸カルシウム、フェニルリン酸マグネシウム等が用いられる。

【0021】

含窒素化合物としては、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル、アリール、基等を有する4級アンモニウムヒドロキシド類；トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン等の3級アミン類；ジエチルアミン、ジブチルアミン等の2級アミン類、プロピルアミン、ブチルアミン等の1級アミン類；2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、ベンゾイミダゾール等のイミダゾール類；あるいは、アンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルアンモニウムテトラフェニルボレート等の塩基あるいは塩基性塩等が用いられる。

【0022】

これらの触媒は、ジヒドロキシ化合物の合計1モルに対して、 10^{-9} ～ 10^{-3} モルの比率で、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-5} モルの比率で用いられる。

【0023】

本発明にかかわる溶融重縮合法は、前記の原料、および触媒を用いて、加熱下に常圧または減圧下にエステル交換反応により副生成物を除去しながら溶融重縮合を行うものである。反応は、一般には二段以上の多段工程で実施される。

【0024】

具体的には、第一段目の反応を $120\sim 260^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $180\sim 240^{\circ}\text{C}$ の温度で0.1～5時間、好ましくは0.5～3時間反応させる。次いで反応系の減圧度を上げながら反応温度を高めてジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの反応を行い、最終的には1mmHg以下の減圧下、0.3～10時間、 $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ の温度で重縮合反応を行う。このような反応は、連続式で行っても良くまたバッチ式で行ってもよい。上記の反応を行うに際して用いられる反応装置は、錨型攪拌翼、マックスブレンド攪拌翼、ヘリカルリボン型攪拌翼等を装備した縦型であっても、パドル翼、格子翼、メガネ翼等を装備した横型であってもスクリーを装備した押出機型であってもよく、また、これらを重合物の粘度を勘案して適宜組み合わせた反応装置を使用することが好適に実施される。

【0025】

本発明にかかわるポリカーボネート樹脂は、重合反応終了後、熱安定性および加水分解安定性を保持するために、触媒を除去もしくは失活させる。一般的には、公知の酸性物質の添加による触媒の失活を行う方法が好適に実施される。これらの物質としては、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸ヘキシル、p-トルエンスルホン酸オクチル、p-トルエンスルホン酸フェニル、p-トルエンスルホン酸フェネチル等の芳香族スルホン酸エステル類、p-トルエンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩等の芳香族スルホン酸塩類、ステアリン酸クロライド、塩化ベンゾイル、p-トルエンスルホン酸クロライド等の有機ハロゲン化物、ジメチル硫酸等のアルキル硫酸類、塩化ベンジル等の有機ハロゲン化物等が好適に用いられる。

【0026】

触媒失活後、ポリマー中の低沸点化合物を0.1~1mmHgの圧力、200~350℃の温度で脱揮除去する工程を設けても良く、このためには、パドル翼、格子翼、メガネ翼等、表面更新能の優れた攪拌翼を備えた横型装置、あるいは薄膜蒸発器が好適に用いられる。

【0027】

本発明に関わるポリカーボネート樹脂の第二の製造方法として、ジヒドロキシ化合物を溶媒および末端停止剤および酸結合剤の存在下、ホスゲンと反応させる界面重合法が用いられる。通常、酸結合剤の水溶液にジヒドロキシ化合物および末端停止剤を溶解し、有機溶媒の存在下に反応させる。

【0028】

酸結合剤としては、例えば、ピリジンあるいは水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物が好適に用いられ、また、溶媒としては、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン、キシレンなどが好適に使用される。さらに、重合反応を促進するために、触媒としてトリエチルアミンのような第三級アミンあるいはテトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド等の第四級アンモニウム塩等が使用される。

【0029】

また、重合度の調節に用いられる末端停止剤としては、フェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノール、長鎖アルキル置換フェノール等の一官能ヒドロキシ化合物が使用される。

【0030】

さらに、所望に応じて、亜硫酸ナトリウム、ヒドロサルファイトナトリウム等の酸化防止剤を少量添加しても良い。

【0031】

反応は、通常0～150℃、好ましくは5～40℃の範囲で行われる。反応時間は反応温度によって左右されるが、通常0.5分～10時間、好ましくは1分～2時間である。また、反応中は反応系のpHを10以上に保持することが好ましい。

【0032】

本発明におけるポリカーボネート樹脂には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、流動性改良剤、帯電防止剤、滑剤、染料、顔料あるいは抗菌剤等を添加することが好適に実施される。

【0033】

【実施例】

以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に何らの制限を受けるものではない。

【0034】

[測定方法]

- 1) ポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) : クロロホルムを展開溶媒としてGPCにより計測した。検量線は既知分子量の分散の小さいポリスチレンを用いて作成した。
- 2) ガラス転移温度 (T_g) : DSC (示差走査熱量計) を用いて測定した。
- 3) 光弾性係数 : メチレンクロライドを溶媒として厚さ100 μm のキャストフィルムを作製し、エリプソメーターにより測定した。
- 4) 曲げ試験片 : 新潟鉄工所製MIN7により射出成形した。試験片のサイズは

、長さ 89 mm、幅 12.65 mm、高さ 3.23 mm である。

5) 曲げ弾性率、曲げ強度：島津製作所製オートグラフ AG-5000B により測定した。

【0035】

実施例 1

2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 4.109 kg (18.00 モル)、4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール) 6.887 kg (18.00 モル)、ビスフェノール F 組成物 1.802 kg (9.000 モル、内、2, 2'-体: 16.6%、2, 4'-体: 48.3%、4, 4'-体: 35.1%)、ジフェニルカーボネート 10.41 kg (48.60 モル)、および炭酸水素ナトリウム 0.01890 g (2.250×10^{-4} モル) を攪拌機および留出装装置付きの 50 リットル反応器に入れ、窒素雰囲気 760 Torr の下 1 時間かけて 200℃ に加熱した。

その後、20 分かけて減圧度を 100 Torr に調整し、200℃、100 Torr の条件下で 50 分間保持しエステル交換反応を行った。さらに 10 分かけて 15 Torr に調整すると同時に 60℃/hr の速度で 235℃ まで昇温を行い、40 分間その温度および圧力に保持しエステル交換反応を行った。その後、20 分かけて 1 Torr 以下に調整すると同時に 90℃/hr の速度で 265℃ まで昇温を行い、265℃、1 Torr 以下の条件下で 60 分攪拌下重合した。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み加圧にし、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。得られたポリカーボネート樹脂の $M_w = 52,900$ 、 $T_g = 145^\circ\text{C}$ 、光弾性係数 $= 52 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ であった。このポリカーボネート樹脂 10.0 kg を 100℃ で 24 時間真空乾燥し、p-トルエンスルホン酸 n-ヘキシルを樹脂中の炭酸水素ナトリウムの 10 倍モルを樹脂に対して 25 ppm を添加して押し出し機により混練してペレタイズしペレットを得た。このペレットの $M_w = 52,500$ であった。

該ペレットを 120℃ で 3 時間真空乾燥後、シリンダー温度 270℃、金型温度 92℃ で MIN 7 により射出成形し、曲げ試験片を得た。該曲げ試験片は外観上良好なものであった。該曲げ試験片を 25℃、50% RH の状態で 48 時間放

置した後、オートグラフにより機械特性を測定した。曲げ弾性率 = 2700 MPa、曲げ強度 = 92 MPa (降伏) と剛性の高いものであった。

【0036】

実施例 2

攪拌機、ホスゲン吹き込み装置、冷却装置を有する 110 L の反応器に、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 4.109 kg (18.00 モル)、4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール) 6.887 kg (18.00 モル)、ビスフェノール F 組成物 1.802 kg (9.000 モル、内、2, 2'-体: 48.0%、2, 4'-体: 52.0%、4, 4'-体: 0.0%)、7.2% L 水酸化ナトリウム水溶液 50 L (水酸化ナトリウム 90.00 モル) およびハイドロサルファイトナトリウム 22.17 g (0.1267 モル) を仕込んで攪拌下溶解し、更に、攪拌下、メチレンクロライド 28.7 L、48.5% 水酸化ナトリウム水溶液 1.826 L (水酸化ナトリウム 0.02214 モル)、分子量調節剤として p-tert-ブチルフェノール 356.1 g (2.370 モル) および触媒としてトリエチルアミン 327.6 ml (2.353 モル) を添加した。この混合液に攪拌下、ホスゲン 5.734 kg (49.90 モル) を反応液の温度を 25℃ に保ちながら 3 時間かけて吹き込み、吹き込み終了後更に 25℃ で 3 時間攪拌し、反応を終了させた。攪拌を停止し、混合液よりメチレンクロライド層を分離して水洗を 5 回繰り返した後、メチレンクロライド溶液の 0.25 重量部に当たる n-ヘプタンを添加混合し、混合溶液を温水中に滴下し、100℃ まで温度を上げて溶媒を留去してスラリー状のポリカーボネート樹脂粉末を得た。この粉末を濾過し、110℃ で 8 時間乾燥した。得られたポリカーボネート樹脂は 13.0 kg、 $M_w = 53,200$ 、 $T_g = 140^\circ\text{C}$ 、光弾性係数 = $49 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ であった。このポリカーボネート樹脂 10.0 kg を 100℃ で 24 時間真空乾燥し、押し出し機を通してストランドとしペレタイズしペレットを得た。このペレットの $M_w = 53,000$ であった。

該ペレットを 120℃ で 3 時間真空乾燥後、シリンダー温度 270℃、金型温度 82℃ で MIN 7 により射出成形し、曲げ試験片を得た。該曲げ試験片は外観上

良好なものであった。該曲げ試験片を 25℃、50%RH の状態で 48 時間放置した後、オートグラフにより機械特性を測定した。曲げ弾性率 = 2800 MPa、曲げ強度 = 97 MPa (降伏) と剛性の高いものであった。

【0037】

比較例 1

実施例 1 において、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 5.137 kg (22.50 モル) および 4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール) 8.608 kg (22.50 モル) を用いビスフェノール F 組成物を用いず、また、265℃、1 Torr 以下の条件下で 85 分攪拌下重合した以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。反応後、得られたポリカーボネート樹脂は $M_w = 50,900$ 、 $T_g = 160^\circ\text{C}$ 、光弾性係数 = $52 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ であり、添加剤を混練して押し出した後の $M_w = 50,700$ であった。

該ペレットを 120℃で 3 時間真空乾燥後、シリンダー温度 280℃、金型温度 100℃で MIN 7 により射出成形し、曲げ試験片を得た。該曲げ試験片は外観上良好なものであった。該曲げ試験片を 25℃、50%RH の状態で 48 時間放置した後、オートグラフにより機械特性を測定した。曲げ弾性率 = 2200 MPa、曲げ強度 = 80 MPa (降伏) と剛性は低かった。

【0038】

比較例 2

実施例 1 において、4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール) およびビスフェノール F 組成物を用いず、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノール A) 10.27 kg (45.00 モル) を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。反応後、得られたポリカーボネート樹脂は $M_w = 51,400$ 、 $T_g = 151^\circ\text{C}$ 、光弾性係数 = $78 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ であり、添加剤を混練して押し出した後の $M_w = 51,200$ であった。

該ペレットを 120℃で 3 時間真空乾燥後、シリンダー温度 290℃、金型温度 105℃で MIN 7 により射出成形し、曲げ試験片を得た。該曲げ試験片は外

観上良好なものであった。該曲げ試験片を 2 5 ℃、5 0 % R H の状態で 4 8 時間放置した後、オートグラフにより機械特性を測定した。曲げ弾性率 = 2 3 0 0 M P a、曲げ強度 = 8 5 M P a（降伏）と剛性は低かった。

【 0 0 3 9 】

【発明の効果】

本発明により、従来のビスフェノール A からなるポリカーボネート樹脂より剛性の高い新規な透明ポリカーボネート樹脂を得ることができ大変有用である。該ポリカーボネート樹脂はその低複屈折性から光学ディスク、プリズム、光学レンズ、光学フィルムといった光学材料に利用できるのみならずコップ、透明樹脂板といった構造材料にも利用することができ大変有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンから誘導される一般の芳香族ポリカーボネート樹脂に比べて、高い剛性と優れた機械物性バランスを有する芳香族ポリカーボネート樹脂を提供することを目的とする。

【解決手段】 一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物および一般式(2)で表されるジヒドロキシ化合物と、ビス(ヒドロキシフェニル)メタンとを、炭酸ジエステルもしくはホスゲンによりカーボネート結合させてなり、ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)が20,000~200,000であるポリカーボネート樹脂。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 3 7 3 2 6
受付番号	5 0 3 0 0 8 1 0 2 0 3
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 5 月 1 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 5月15日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 3 7 3 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 6 6]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社